

Rolf Fritz

**Herstellung und optische Eigenschaften  
von reinen und gestörten CuCl-Kristallen**

Frankfurt am Main 1965



HERSTELLUNG UND OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

VON

REINEN UND GESTÖRTEN

CuCl-KRISTALLEN

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
JOHANN WOLFGANG GOETHE - UNIVERSITÄT  
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

ROLF FRITZ

aus Walldorf/Hessen

Juli 1965

Erster Gutachter : Prof. Dr. W. Martienssen

Zweiter Gutachter : Prof. Dr. H. Bilz

Mündliche Prüfung : 22./23. Juli 1965



# Inhaltsverzeichnis

|                                                     | Seite |
|-----------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                       | 1     |
| 2. Experimentelles                                  | 4     |
| 2.1 Kristallherstellung                             | 4     |
| 2.2 Herstellen der Messproben                       | 6     |
| 2.3 Messanordnung                                   | 7     |
| 2.4 Fehlerquellen                                   | 10    |
| 3. Messergebnisse                                   | 12    |
| 3.1 Reflexionsmessungen                             | 12    |
| 3.2 Absorptionsmessungen                            | 16    |
| 3.3 Störstellen in CuCl. Ultrarotabsorption         | 20    |
| 4. Diskussion                                       | 23    |
| Vergleich mit den Messungen anderer Autoren         |       |
| 4.1 Reflexionsvermögen                              | 23    |
| 4.2 Absorptionskante in CuCl                        | 24    |
| 4.2.1 Verschiebung der Absorptionskante             | 24    |
| 4.2.2 Form der Absorptionskante                     | 25    |
| 4.2.3 Pekareffekt. Räumliche Dispersion             | 27    |
| 4.3 Deutung der Störstellenabsorption im Ultraroten | 29    |
| 5. Zusammenfassung                                  | 31    |
| 6. Literaturverzeichnis                             | 33    |

Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## 1. Einleitung

CuCl ist eine Verbindung vom Typ I - VII. Die Elektronenkonfigurationen von Cu ( $3d^{10}4s$ ) und Cl ( $3s^2p^5$ ) lassen starke Ionenbindung und damit ähnliche Eigenschaften wie bei den Alkalihalogeniden erwarten. Gegen die starke Ionenbindung, aber für eine überwiegend kovalente Bindung spricht, dass CuCl im Zinkblendegitter kristallisiert und in Wasser nahezu unlöslich ist<sup>1</sup>. CuCl zeigt also einen ähnlichen Bindungscharakter wie die halbleitenden Substanzen der zugehörigen isoelektronischen Reihe. Die Elektronenanordnung des Kupfers unterscheidet sich von der des Kaliums durch den Zusatz der gerade bei Cu abgeschlossenen 3d-Schale. Man erwartet daher, dass die d-Zustände merklichen Einfluss auf die Bandstruktur in CuCl haben<sup>12, 15, 53</sup>.

Da die optischen Eigenschaften einer Substanz durch die Bandstruktur bestimmt werden, tragen optische Messungen zur Aufklärung der Bandstruktur bei.

Über CuCl liegen mehrere optische Untersuchungen an Aufdampfschichten<sup>2-14</sup> vor. Absorptions- und Reflexionsspektrum<sup>10-12</sup> der Substanz besitzen eine ausgeprägte Exzitonenstruktur. Reiss und Nikitine<sup>10</sup> ermitteln aus dem Absorptionsspektrum zwei wasserstoffähnliche Serien für die Exzitonenzustände. Aus den Messungen von Cardona<sup>12</sup> geht hervor, dass die Halbwertsbreiten der Exzitonenlinien in CuCl mit ungefähr 8,5 bzw. 28,5 meV bei  $T=4^{\circ}\text{K}$  kleiner sind als bei entsprechenden Linien in den Alkalihalogeniden<sup>16,17</sup>, wo sie etwa 100 meV bei  $T = 4^{\circ}\text{K}$  betragen. Aus der energetischen Lage der langwelligsten Exzitonenzustände ermittelt man unter Annahme eines wasserstoffähnlichen Spektrums<sup>10</sup> der Exzitonenzustände für CuCl einen Bandabstand von ungefähr 3,5 eV bei  $T = 80^{\circ}\text{K}$ <sup>10,12</sup>. Dieser Wert ist wesentlich niedriger als es der extrapolierte Bandabstand der zugehörigen isoelektronischen Reihe erwarten lässt<sup>12,15</sup>.

Während Cardona<sup>12</sup> die hier betrachteten Absorptionsmaxima als direkte Übergänge zwischen Symmetriepunkten der Brillouinzone des Zinkblendegitters deutet, finden Krolikowski und Spicer<sup>53</sup> durch Untersuchung des äusseren Photoeffektes und optische Absorptionsmessungen an CuBr, dass diese Maxima durch indirekte

Übergänge erklärbar sind.

Obwohl wegen der elektrooptischen Eigenschaften grosses Interesse an CuCl-Einkristallen als Lichtmodulatoren<sup>20</sup> besteht, liegen im Vergleich zu den zahlreichen Messungen an Aufdampfschichten bis jetzt nur eine geringe Anzahl von Arbeiten über die optischen Eigenschaften von CuCl-Kristallen vor<sup>1, 18, 19</sup>. Die Gründe hierfür sind die grossen Schwierigkeiten, die mit der Herstellung der reinen Substanz und mit deren Kristallzüchtung verknüpft sind<sup>1, 20, 22, 23</sup>.

Brodin und Krochuk<sup>18</sup> untersuchen die Temperaturabhängigkeit und den spektralen Verlauf der Absorption und Reflexion an sehr dünnen Kristallproben ( $d = 11\mu\text{m}$  und  $40\mu\text{m}$ ) im Gebiet der beiden langwelligsten Exzitonenmaxima. Über das Reflexionsvermögen<sup>18</sup> werden dabei nur qualitative Angaben gemacht. Aus dem spektralen Verlauf der Durchlässigkeit einer Probe bestimmen Brodin und Krochuk<sup>18</sup> Werte für die Absorptionskonstante  $K$  in der Grössenordnung von  $10^3\text{cm}^{-1}$ ; der Wertebereich von  $K$  überstreicht etwa eine Zehnerpotenz. Die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen zeigen, dass sich die Absorptionskante von CuCl nicht monoton mit der Temperatur verschiebt. Oberhalb von etwa  $80^\circ\text{K}$  führt Temperaturerhöhung zu einer Rotverschiebung der Kante, unterhalb dieser Temperatur dagegen zu einer Blauverschiebung. Die Messungen von Cardona<sup>12</sup> stützen dieses Ergebnis. CuCl zeigt damit ein ähnliches Temperaturverhalten wie die von Martienssen<sup>16, 24</sup>, Zinngrebe<sup>25</sup> bzw. Tutihasi<sup>26</sup> untersuchten Substanzen CsJ<sup>16</sup>, TlCl<sup>24, 25, 26</sup> und TlBr<sup>26, 27</sup>.

In einer späteren Arbeit<sup>19</sup> über CuCl legen Brodin und Krochuk<sup>19</sup> eine Bestätigung für die Pekarsche Theorie<sup>51, 54</sup> der räumlichen Dispersion vor (s. auch Knox<sup>30</sup>, S. 163 ff). Nach dieser Theorie entstehen im Kristall zwei kohärente Schwingungszustände mit verschiedenen Brechungsindizes und Absorptionskonstanten, wenn neben dem Energietransport durch die elektromagnetische Welle noch ein weiterer Transportmechanismus für die Energie auftritt. Die Polarisationsrichtungen bilden einen von  $90^\circ$  verschiedenen Winkel. Die beiden Wellen können miteinander

interferieren. Wegen der unterschiedlichen optischen Dichte muss sich dann ein von der Dicke abhängiger oszillatorischer Verlauf der Absorptionskonstante ergeben. Brodin und Krochuk<sup>19</sup> messen die Absorption von CuCl bei der festen Photonenenergie 3,187 eV und der Temperatur 20°K in Abhängigkeit von der Probendicke im Dickenbereich zwischen 10µm und 40µm. Sie finden eine Dickenabhängigkeit der Absorptionskonstante und deuten sie als Folge dieser räumlichen Dispersion.

Auf Grund der veröffentlichten Ergebniss ist eine genauere Untersuchung der Absorptionskante des CuCl über einen möglichst grossen Bereich der Absorptionskonstante wünschenswert. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Herstellung des für die optischen Messungen notwendigen Kristallmaterials beschrieben. Im zweiten Teil der Arbeit werden das Reflexionsspektrum und die Absorptionskante in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Absorptionskonstante K wird über einen Wertebereich von mehreren Zehnerpotenzen und im Temperaturbereich von 20 - 400°K an kristallinem CuCl gemessen. Ausserdem wird zur Untersuchung von Störstellen in CuCl die Absorption im nahen Ultrarot bestimmt.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Kristallherstellung

Als Ausgangsmaterial dient  $\text{CuCl}$  p. a. der Firma E. Merck<sup>+</sup> Darmstadt. Die handelsübliche Substanz zeigt stets eine mehr oder weniger starke Grünfärbung, die dem Gehalt an basischem  $\text{Cu(II)}$ -chlorid zugeschrieben wird. Aus diesem Material hergestellte Kristalle sind für die Untersuchung der Absorptionskante nicht brauchbar, da sie schon für  $\lambda > 450 \text{ nm}$  zu stark absorbieren.

Durchsichtige Kristallproben werden nach folgendem Verfahren gewonnen:

1. Käufliches  $\text{CuCl}$  p. a. wird in salzsaurem und schwefligsaurem Methylalkohol gewaschen.

Mengenanteile:

100 g  $\text{CuCl}$  p. a.

400  $\text{cm}^3$  Methanol p. a.

8  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  p. a., mindestens 32-prozentig

4  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_3$  p. a., 4 - 6-prozentig

Durch Umrühren entsteht ein weisser Brei, dem unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre über eine Fritte die Flüssigkeit durch Absaugen entzogen wird. Die Säurereste werden durch Nachspülen mit unversetztem Methanol p. a. unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre entfernt.

Diese Waschmethode ist der Fällungsmethode<sup>1, 22</sup> vorzuziehen<sup>++</sup>. Man vermeidet dabei den hohen Feuchtigkeitsanteil der Fällungsmethode und findet nach der Destillation weniger Rückstand, d. h. die Ausbeute an Kristallmaterial ist grösser.

+ Herrn Dr. Leonhardt, Fa. E. Merck, Darmstadt, möchte ich für sein Entgegenkommen und seinen Rat danken.

++ Herrn Dipl.Chem. Kokes, AEG-Forschungs-Institut, Frankfurt, danke ich für seine Vorschläge.

2. Die Trocknung erfolgt durch mehrstündiges Absaugen mittels rotierender Ölpumpe über Trockenperlen. Der Exsikkator wird vor und nach dem Einbringen der Substanz mehrmals mit getrocknetem  $N_2$  - reinst gespült.
3. Die getrocknete Substanz kommt in das in Abb. 1 dargestellte Destillationsrohr aus Supremaxglas<sup>+</sup>, in dem eine Hg-Diffusionspumpe ein Vakuum von  $p < 1 \cdot 10^{-5}$  Torr erzeugt. (Enddruck ist nach  $12^h$  erreicht). Die Destillation des Materials erfolgt in zwei Stufen. Nach dem Erstarren des zweiten Destillates wird das Vorratsgefäß mit den Ampullen bei einem Druck von  $p = 5 \cdot 10^{-6}$  Torr abgeschmolzen. Dann erfolgt die Umschmelzung des Materials aus dem Vorratsgefäß in die Zieh-Ampullen und deren Abschmelzung. Mit dieser Anordnung lässt sich die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf das fertige Material vermeiden.
4. Als Kristall-Ziehverfahren dient ein modifiziertes Bridgman-Verfahren. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt 3 mm/h.

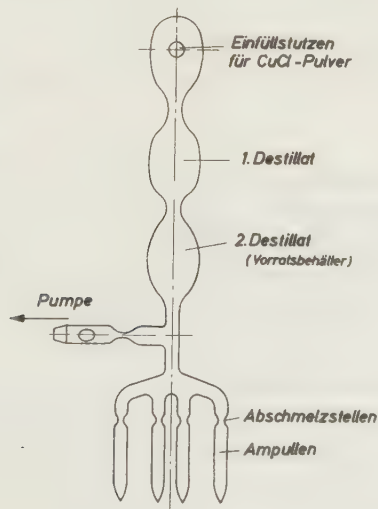


Abb. 1. Destillationsrohr zur Herstellung von  $CuCl$

+ Anfangs benutztes Pyrexglas zeigte nach dem Ziehen eine rotbraune Verfärbung.

Auf diese Weise ergeben sich klar durchsichtige Kristallkörper von 100 mm Länge und 12 mm Durchmesser. Davon kann ein 90 mm langes Stück für die optischen Untersuchungen verwendet werden. In einigen Fällen entstehen bei der Herstellung durchsichtige, blauverfärbte Kristalle. Wie die Messungen in Abschnitt 3.3 zeigen, entsteht die Verfärbung durch Störstellenabsorption im nahen Ultrarot. Als Störstelle wird der  $\text{CuCl}_4^-$ -Komplex betrachtet.

Mit den gewählten Ziehbedingungen gelingt es nicht, grosse Einkristalle herzustellen. Die einkristallinen Bereiche haben Abmessungen von einigen Kubikmillimetern<sup>20</sup>.  $\text{CuCl}$  (Schmelzpunkt  $424^\circ\text{C}$ ) erstarrt zunächst im Wurtzitgitter. Bei  $407^\circ\text{C}$  setzt die Umwandlung in das Zinkblendegitter ein. Da dieser Übergang in der festen Phase stattfindet, treten mechanische Spannungen auf.

Aus der Lösung kristallisierendes  $\text{CuCl}$  besitzt diese Spannungen nicht. Da  $\text{CuCl}$  in Wasser unlöslich ist, muss mit einer stark salzsauren Lösung gearbeitet werden. Wie aus vorbereitenden Versuchen folgt, sind aus der Lösung gezogene Einkristalle bei grösseren Abmessungen durch eingeschlossenes Lösungsmittel getrübt und daher für die beabsichtigten Messungen unbrauchbar.

## 2.2 Herstellen der Messproben

Spaltversuche an dem gezogenen Kristallmaterial liefern Proben, die für die optischen Untersuchungen nicht brauchbar sind. Vorhandene mechanische Spannungen und die kleinen Einkristallbereiche lassen keine grösseren Spaltflächen zu.

Die Proben werden daher aus dem Kristallzylinder in verschiedener Dicke herausgesägt; der Schnitt erfolgt senkrecht zur Zylinderachse und zur Ziehrichtung. Die geschnittenen Proben werden in evakuierten Ampullen aufbewahrt.

Die Oberflächen der gesägten Proben werden durch Schleifen und Polieren sorgfältig weiterbearbeitet. Unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit bildet sich an den Grenzoberflächen des

$\text{Cu(I)Cl}$  basisches  $\text{Cu(II)Cl}_2$ , deshalb wird in erhitzter, getrockneter Luft gearbeitet. Zur Aufschlammung dient Methanol p. a. Da  $\text{CuCl}$  sehr weich ist, muss die Korngrösse des Schleif- bzw. Poliermittels sehr einheitlich sein. Das Schleifen wird mit dem sorgfältig getrockneten Schleifmittel 1000 der Fa.  $\text{MSO}^+$  beendet. Als Poliermittel dient Tonerde 3 der Fa. P. F. Dujardin<sup>++</sup>. Damit werden optisch gute Oberflächen erzielt.

Die durch Abschleifen einer Probe von 12 mm Durchmesser erzielbare kleinste Dicke beträgt etwa 0,3 mm. Bei weiterem Abschleifen zerbrechen die Proben wegen der mechanischen Spannungen im Kristall.

Messproben mit  $d < 0.3$  mm werden durch Einschmelzen<sup>25, 29, 31</sup> von kristallinem  $\text{CuCl}$  zwischen Quarzplatten optischer Güte in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre hergestellt. Drückt man die Quarzplatten während des Schmelzens zusammen, kann man je nach aufgewandtem Druck die Probendicke variieren. Die Dicke der zwischen Quarz eingeschmolzenen Schichten wird bis herab zu  $1\mu\text{m}$  durch Wägen des geschmolzenen  $\text{CuCl}$  und Ausmessen der bedeckten Fläche bestimmt (Hilsch<sup>31</sup>).

## 2.3 Messanordnung

### 2.3.1 Absorption

Gemessen wird die Lichtschwächung der Proben, definiert als

$$\text{Lichtschwächung} = \ln \frac{\text{auffallende Intensität } I_0}{\text{durchgelassene Intensität } I}$$

Ausser der Intensitätsabnahme durch Absorption enthält diese Grösse auch Intensitätsverluste durch Reflexion und Streuung an den Grenzflächen. Können diese Verluste abgeschätzt werden (Abschn. 2.4), so folgt aus dem korrigierten Wert der

+ Herrn Dr. Schulz, Maschinen- und Schleifmittelfabrik Offenbach/M. danke ich für seine Beratung und die überlassene Schleifmittelprobe.

++ Der Firma P.F. Dujardin, Düsseldorf, möchte ich für Polier-vorschläge sowie für die Poliermittelpuben danken.

Lichtschwächung die Absorptionskonstante  $K$  durch die Beziehung

$$K \cdot d = (\ln I_0/I)_{\text{korr}}$$

( $d$  = Probendicke).

Die Absorptionsmessungen werden mit einer Doppelmonochromatoranordnung (Abb. 2a) ausgeführt. Diese setzt sich aus den Elementen eines Zeiss-Spektralphotometers PMQ II und einem Glasmonochromator M4G II der gleichen Firma zusammen. Die Abbildungsverhältnisse gehen aus Fig. 2a hervor.

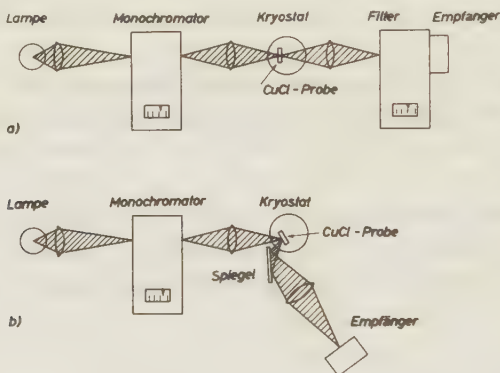


Abb. 2. Messanordnung:

- a) Absorptionsmessung
- b) Reflexionsmessung

Der zwischen Messprobe und Empfänger aufgestellte Glasmonochromator wird als Filter für das vorhandene Lumineszenzlicht benutzt. Durch diese Anordnung soll eine Verfälschung der gemessenen Absorptionswerte durch Lumineszenz vermieden werden. Das Anregungsspektrum<sup>32, 33</sup> der CuCl-Emission liegt ungefähr im Bereich  $340 < \lambda < 390$  nm, d. h. in der zu untersuchenden Absorptionskante. Das zugehörige Emissionsspektrum der untersuchten Kristalle liegt im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Emission stark zu. Der als Filter benutzte Glasmonochromator hat bei völlig geöffnetem Spalt (2 mm) eine Bandbreite von 8 - 10 nm im entscheidenden Messbereich für die Absorption, so dass kein Lumineszenzlicht hindurchgelassen wird.

### 2.3.2. Reflexion

Die Reflexionsanordnung zeigt Fig. 2b. Ein Al-Aufdampfspiegel ist als Vergleichsspiegel am Probenhalter im Kryostaten angebracht. Messprobe und Vergleichsspiegel können abwechselnd in den Strahlengang gedreht werden. Der Neigungswinkel gegen die Achse des Strahlenbündels beträgt höchstens  $10^{\circ}$ . Das angegebene Reflexionsvermögen  $R$  (Abb. 4) wird an 10 mm dicken Kristallproben mit polierter Vorder- und Rückseite aus Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen ermittelt. Zur Berechnung dienen die Tabellen von Kahan und Lipson<sup>37, 38</sup>. Das Reflexionsvermögen des Al-Vergleichsspiegels ist berücksichtigt<sup>29</sup> und beträgt im untersuchten Wellenlängenbereich 92,3 - 92,8 %.

Die Spaltbreite beträgt bei den Absorptions- und Reflexionsmessungen stets 0,02 mm. Wegen der konstanten Spaltbreite ändert sich im untersuchten Energieintervall von 2,9 - 3,6 eV die Bandbreite von 3,2 meV auf 2,5 meV.

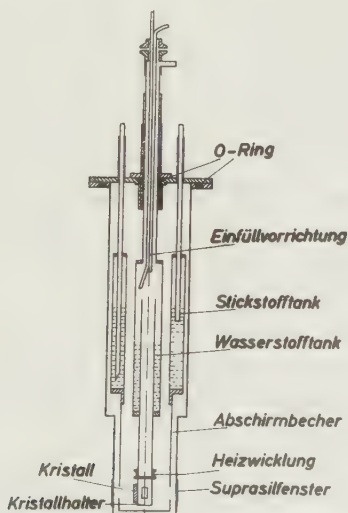


Abb. 3 Kryostat.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften wird ein Kryostat nach Abb. 3 verwandt, wie er von

Timusk<sup>35</sup> beschrieben ist. Eine Gegenheizung gestattet es, jede gewünschte Temperatur zwischen 20°K und 400°K einzustellen. Der innere Einsatz ist drehbar.

## 2.4 Fehlerquellen

Die gemessene Lichtschwächung  $\ln I_0/I$  enthält ausser der Absorption noch Verluste durch Streuung und Reflexion. Diese Verluste lassen sich weitgehend ausschalten, indem man zwei Kristalle verschiedener Dicke, aber vergleichbarer Oberflächenbeschaffenheit gegeneinander misst. Bei diesem Verfahren muss vorausgesetzt werden, dass die Absorptionskante nicht zu steil ist. Die Dicke des Vergleichskristalles soll klein gegen die Proben-  
dicke sein.

Bei optisch guten Oberflächen hängen Reflexion und Streuung in hinreichend grossem Abstand vom Absorptionsmaximum nur schwach von der Wellenlänge ab. Dann kann man aus den Verlusten im absorptionsfreien Gebiet einer Probe auf den Einfluss von Reflexion und Streuung im Absorptionsgebiet schliessen. Dazu wird das spektrale Verhalten dieser Verluste über einen grösseren Bereich im absorptionsfreien Gebiet untersucht und der Verlauf in das Absorptionsgebiet hinein extrapoliert. Bei der Messung der Absorptionskante erstreckt sich diese Extrapolation nur über einen verhältnismässig schmalen Wellenlängenbereich. Durch Messungen an vielen Proben, deren Dicken in kleinen Beträgen variiert werden, wird das Verfahren geprüft. Mit dieser Methode sind die K-Werte für  $T > 300^\circ\text{K}$  gewonnen.

Bei tiefen Temperaturen ist das Reflexionsvermögen im Messintervall sehr stark frequenzabhängig. Für Temperaturen  $T < 300^\circ\text{K}$  wird daher die gemessene Lichtschwächung mit dem in Abschnitt 3.1 bestimmten Reflexionsvermögen korrigiert.

Vergleicht man die bei tiefen Temperaturen an Messproben verschiedener Dicke bestimmten Absorptionskonstanten bei konstanter Temperatur und fester Photonenenergie miteinander, so ergeben sich trotz der Reflexionskorrektur noch Abweichungen, die grösser als die Messungenauigkeit sind. Die Unterschiede werden mit abnehmender Temperatur grösser. Bei konstanter Tem-

peratur ergibt sich für die kleinere Probendicke die grössere Absorptionskonstante. Über ein ähnliches Ergebnis bei CsF berichten Eby, Teegarden, Dutton<sup>17</sup>. Die Möglichkeit, dass dieses Ergebnis durch Lumineszenzemission entsteht, wird durch die Messanordnung in Abb. 2a ausgeschlossen.

Der verbleibende Fehler kann durch den Einfluss der spektralen Bandbreite des Messlichtes (ca. 3 meV) gedeutet werden. Die endliche Bandbreite verursacht einen Fehler, der mit abnehmender Temperatur wegen der zunehmenden Steilheit der Absorptionskante grösser wird. Der gemessene Verlauf der Absorption ergibt sich aus einer Faltung des wahren Verlaufs mit der spektralen Verteilung des Messlichtes. Moser und Urbach<sup>36</sup> berechnen für eine exponentielle Abhängigkeit der Absorptionskonstante von der Frequenz den Fehler durch die endliche Bandbreite. Aus ihren Angaben folgt, dass der relative Messfehler  $\Delta K/K$  bei einem exponentiellen Verlauf der Absorption bei kleinen Lichtschwächungen positiv, bei grossen Lichtschwächungen negativ ist und an der Stelle  $\ln I_0/I = 1$ , also  $K \cdot d = 1$ , verschwindet. Beim Vorliegen eines exponentiellen Absorptionsverlaufes ermöglicht diese Tatsache auch ohne genaue Kenntnis der Bandbreite des Messlichtes den wahren Verlauf der Absorption zu bestimmen: Man misst an sehr vielen Proben verschiedener Dicke  $d$  die Absorptionskonstante  $K$  jeweils bei der Wellenlänge, bei der die Lichtschwächung  $\ln I_0/I$  gleich 1 ist. Da sich bei den hier vorliegenden Messungen ein exponentieller Verlauf der Absorptionskante ergibt, werden alle Tieftemperaturmessungen, bei denen der Einfluss der endlichen Bandbreite besonders störend ist, nach diesem Verfahren gewonnen.

Temperaturschwankungen verursachen ebenfalls einen Fehler in der Absorptionskonstante  $K$ . Hängt  $K$  im Sinne der Urbachregel exponentiell von der Frequenz und der Temperatur ab, so gilt bei konstanter Frequenz für den relativen Fehler  $\Delta K/K$  bei einem relativen Fehler von  $\Delta T/T$

$$\Delta K/K = \Delta T/T \ln K_0/K$$

(U. Haupt<sup>29</sup>).

### 3. Messergebnisse

#### 3.1 Reflexionsmessungen

Die Reflexionsmessungen werden an mechanisch polierten Oberflächen ausgeführt, da sich mit dem vorhandenen Kristallmaterial keine brauchbaren Spaltflächen herstellen lassen. Die Reflexionswerte an polierten Flächen liegen im allgemeinen gegenüber den entsprechenden Werten an Spaltflächen etwas zu niedrig (Hartmann, Nelson, Siegfried<sup>41</sup>), jedoch bleibt die Struktur des Spektrums praktisch unverändert. Die Versuche, ungestörte Oberflächen durch Ätzen herzustellen (Ätzflüssigkeit: Salzsäures Methanol; HCl-Gehalt  $\leq 1\%$ ) verlaufen unbefriedigend. Nach dem Ätzen bildet sich stets eine durch Interferenzfarben erkennbare Schicht, wahrscheinlich eine Wasserhaut, auf den CuCl-Kristalloberflächen. Probenmessungen<sup>+</sup> ergeben für die geätzten Oberflächen ein kleineres Reflexionsvermögen als für die mechanisch polierten Flächen.

Abb. 4 zeigt das Reflexionsspektrum von kristallinem CuCl bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von  $300^{\circ}\text{K}$  im Bereich der niederenergetischen Exzitonen-Übergänge.

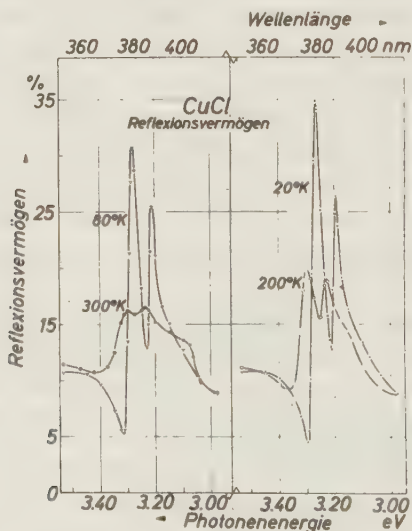


Abb. 4. Reflexionsvermögen von CuCl  $T=20, 80, 200$  und  $300^{\circ}\text{K}$

+ Herrn Dr. U. Gerhardt, Physikalisches Institut Frankfurt, danke ich für die Ausführung dieser Messungen.

Mit abnehmender Temperatur wird die Struktur dieses Zustandes immer ausgeprägter. Die Spin - Bahnaufspaltung<sup>45</sup> lässt sich schon bei 300°K erkennen. Bei 80°K beträgt die Dublett-Aufspaltung des Exzitonzustandes 70.6 meV. Die niederenergetische Bande besitzt ein kleineres Reflexionsmaximum als die hochenergetische; ausserdem sind die Linienbreiten verschiedenen.

Bei hohen Temperaturen ist den beiden Exzitonenübergängen eine Stufe vorgelagert (Abb. 4). Diese Stufe wird mit abnehmender Temperatur weniger deutlich, da sie mehr und mehr von den Exzitonenlinien verdeckt wird. Die spektrale Lage der Stufe verschiebt sich mit wachsender Temperatur zu kleineren Energien. Im Gegensatz dazu erfolgt die Verschiebung der Exzitonenbanden mit wachsender Temperatur zu höheren Energien. In Abb. 5a ist diese Verschiebung der Exzitonenmaxima aufgetragen. Tabelle I enthält die Temperaturkoeffizienten der

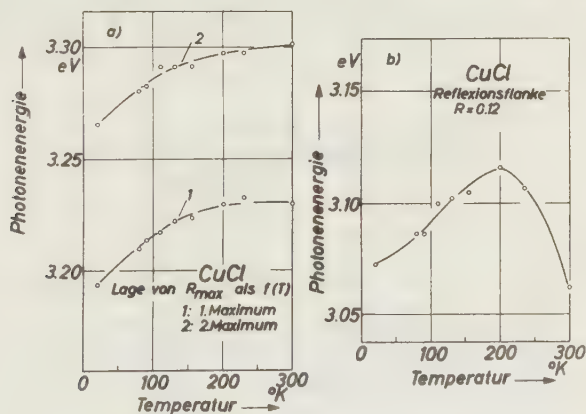


Abb. 5 Reflexionsvermögen von CuCl.

Temperaturverschiebung:

a) des Reflexionsmaximums

b) der Reflexionskante

Verschiebung. Der angegebene Mittelwert gilt für den Temperaturbereich von 20 - 300°K; er stimmt sehr gut mit dem von Cardona<sup>12</sup> aus Absorptionsmessungen bestimmten Wert überein. Die von Brodin und Krochuk<sup>18</sup> genannten Temperaturkoeffizienten liegen zwischen den hier bestimmten Werten. Diese Verfasser haben den Mittelwert der Verschiebung für den Temperaturunterschied zwischen 4°K und 150°K angegeben.

Für Reflexionswerte  $R \geq 0.15$  zeigt die niederenergetische Flanke des Spektrums ein ähnliches Verhalten wie die Maxima. Im Bereich  $0.09 < R < 0.14$  verschiebt sich bei Abkühlung bis etwa 200°K die Flanke jedoch zuerst nach höheren Energien, bei noch weiterer Abkühlung wieder nach kleineren Energien. Die Abb. 5b gibt diesen Verlauf für einen festen R-Wert wieder.

Der in der Einleitung erwähnte Pekar-Effekt<sup>51, 52, 30</sup> beeinflusst auch das Reflexionsvermögen. Bei optisch isotropen Kristallen soll bei Vorliegen der räumlichen Dispersion ein von der Polarisationsrichtung abhängiges Reflexionsvermögen auftreten und sich die Form der Bande ändern. Da die hier be-

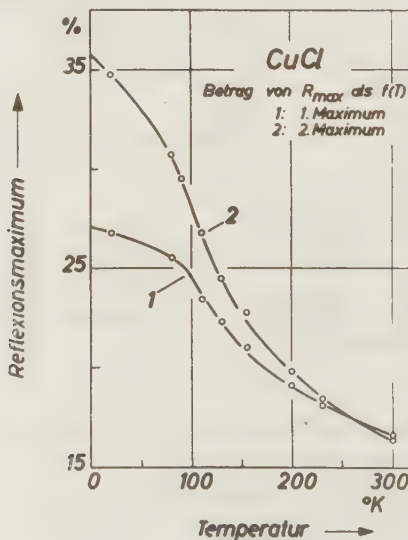


Abb. 6. Betrag des Reflexionsmaximums als Funktion der Temperatur.

nutzten Proben nicht völlig einkristallin sind und die Bandbreite des Messlichtes mit 3 meV relativ gross ist, lässt sich dieses Verhalten hier nur ungenügend untersuchen. Tatsächlich zeigt sich bei Probemessungen, dass das Reflexionsvermögen bei 20°K unter diesen Bedingungen unabhängig von der Polarisationsrichtung des Lichtes ist.

Abb. 6 zeigt die Zunahme von  $R_{\max}$  mit abnehmender Temperatur. Unterhalb 80°K verläuft die Kurve wesentlich flacher als oberhalb 80°K. Die für 20°K angegebenen Werte von  $R_{\max}$  sind zur Gegenkontrolle unter 2 verschiedenen Bedingungen gemessen worden: Einmal befand sich im äusseren Abschirmtank flüssiger Stickstoff, das andere Mal flüssiger Wasserstoff. Die Öffnung des Abschirmbechers wird durch ein thermisch gut angekoppeltes KCl-Fenster geschlossen. Innerhalb der Messgenauigkeit ergeben sich die gleichen Werte.

In Tabelle I werden die wesentlichen Daten des Reflexionsvermögens zusammengestellt.

Tabelle I : Reflexionsvermögen

*Tabelle I: Reflexionsvermögen*

|       | Lage [eV]<br>von $R_{\max}$ |       | $R_{\max}$ |       | $\Delta E / \Delta T$<br>in [ $10^{-4}$ eV/°K] |                      |
|-------|-----------------------------|-------|------------|-------|------------------------------------------------|----------------------|
|       | 80°K                        | 20°K  | 80°K       | 20°K  | gemittelt                                      | Tieftemp.<br>Bereich |
| 1.Max | 3.210                       | 3.194 | 0.255      | 0.268 | 1.33                                           | 2.83                 |
| 2.Max | 3.283                       | 3.266 | 0.307      | 0.348 | 1.26                                           | 2.48                 |

### 3.2 Absorptionsmessungen

Abb. 7 zeigt die Form der Absorptionskante in CuCl-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen. Aufgetragen ist die Absorptionskonstante in halblogarithmischem Masstab gegen die Photonenenergie.

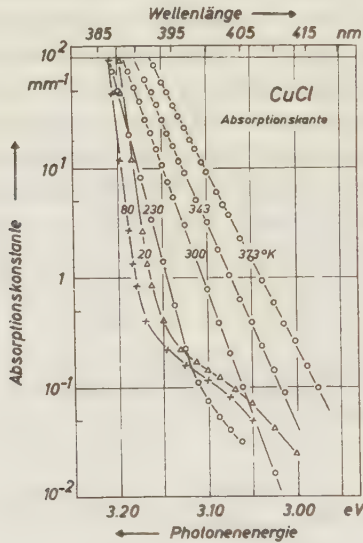


Abb. 7. Die Absorptionskante in CuCl zwischen 20 und 370° K.

Bei den höheren Temperaturen (300 - 373°K) liegen die eingezeichneten Messpunkte auf Geraden im gesamten untersuchten Wertebereich der Absorptionskonstante. Für  $T < 300^\circ\text{K}$  ist der lineare Zusammenhang zwischen  $\ln K$  und der Photonenenergie ebenfalls deutlich erkennbar. Jedoch wird der Verlauf der Absorptionskante im Gebiet niedriger Absorptionswerte durch Verunreinigungen beeinflusst (s. auch Abb. 11). Die Steilheit der Geraden nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Die Absorptionskante zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Reflexionskante in Abb. 5b: mit steigender Temperatur

findet man zuerst eine Blauverschiebung, dann eine Rotverschiebung.

Die Abb. 8 zeigt das Temperaturverhalten der Absorptionskante in CuCl noch deutlicher. In dieser Figur wird in Abhängigkeit von der Temperatur die energetische Lage konstanter K-Werte dargestellt; die ausgewählten Parameterwerte für die Absorptionskonstante K sind auf der rechten Seite des Bildes angegeben. Zum Vergleich enthält die Abbildung ausserdem die Verschiebung des langwelligen Reflexionsmaximums. Die Kurve mit dem Parameterwert  $K = 10^{-1} \text{ mm}^{-1}$  beschreibt nur oberhalb  $200^\circ\text{K}$  die Temperaturverschiebung der Eigenabsorption. Unterhalb von  $200^\circ\text{K}$  wird der Verlauf bei diesem niedrigen K-Wert durch Verunreinigungsabsorption bestimmt (s. Abb. 11).

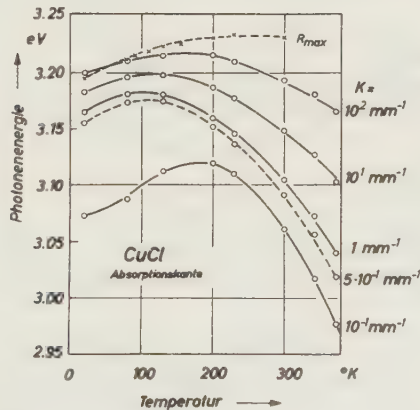


Abb. 8. Parameterdarstellung der Absorptionskante in CuCl. Zu jeder Temperatur ist diejenige Photonenenergie angegeben, bei der die Absorptionskonstante K den am rechten Bildrand angegebenen Wert annimmt. Zum Vergleich die Verschiebung des langwelligen  $R_{\text{max}}$ .

Die zunehmende Steilheit der Bandenflanke bei tieferen Temperaturen ist an dem abnehmenden Abstand zweier Kurven erkennbar. Bei den grösseren K-Werten ändert sich die Steilheit für  $T < 80^\circ\text{K}$  nur noch sehr wenig. Das Temperaturintervall, in dem die Rotverschiebung der Flanke in die Blauverschiebung übergeht, liegt für die kleineren K-Werte bei tieferen Temperaturen als bei den grösseren K-Werten.

Die in Abb. 7 und 8 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass für die langwellige Flanke der Exzitonenbande in CuCl die Absorptionskonstante K exponentiell von der Photonenenergie abhängt. Bei logarithmischer Auftragung ergeben sich Geraden, deren Steigung von der Temperatur abhängt. K lässt sich also in der Form

$$K \sim e^{-s(T) (h\nu_0 - h\nu)}$$

beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit von  $s(T)$  zeigt Abb.9.

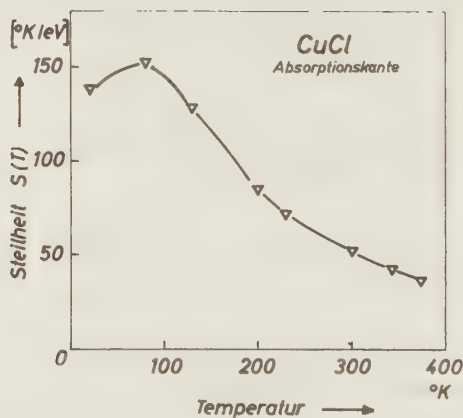


Abb. 9. Steilheit der Absorptionskante, Steigung der Geraden in Abb.7

Bei abnehmender Temperatur machen sich wegen der zunehmenden Steilheit die in Abb. 2.4 diskutierten Fehler immer mehr bemerkbar. Bei den in Abb. 7 dargestellten Werten ist für Temperaturen unterhalb  $300^\circ\text{K}$  das gemessene Reflexionsvermögen

berücksichtigt. Wegen der endlichen Bandbreite des Messlichtes werden für die Kurven bei  $20^{\circ}\text{K}$  und  $80^{\circ}\text{K}$  nur solche Messwerte herangezogen, bei denen  $K \cdot d = 1$  erfüllt ist. Das bedeutet, dass von den in Abb. 10 wiedergegebenen Messwerten für einen Kristall bestimmter Dicke bei tiefen Temperaturen nur ein Messpunkt verwertet wird. In Abb. 10 ist das Reflexionsvermögen berücksichtigt. Man sieht, dass auch für die Einzelprobe in K linear von  $h\nu$  abhängt. Im Vergleich zu dem in Abb. 7 gezeigten Gesamtverlauf haben die Messkurven in Abb. 10

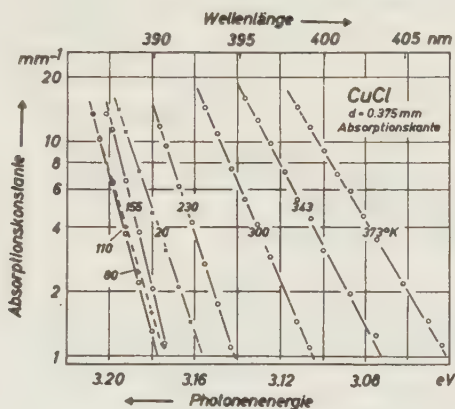


Abb. 10. Absorptionskonstante eines Kristalles bestimmter Dicke.

unterhalb  $200^{\circ}\text{K}$  eine kleinere Steilheit als die entsprechenden Kurven in Abb. 7. Die gegenüber Abb. 7 zusätzlich eingezeichneten Messkurven  $155^{\circ}\text{K}$  und  $110^{\circ}\text{K}$  zeigen, wie eng benachbart die Kurven im Temperaturintervall  $80 - 160^{\circ}\text{K}$  verlaufen.

### 3.3 Störstellen in CuCl. Ultrarot-Absorption.

In diesem Abschnitt werden vorbereitende Untersuchungen über Störstellenabsorption und UR-Durchlässigkeit von CuCl beschrieben. Dazu werden die Messungen der Lichtschwächung bis  $\lambda = 16\mu\text{m}$  ausgedehnt. Das für  $\lambda > 0,6\mu\text{m}$  benutzte Spektralphotometer ist ein Perkin-Elmer 350 bzw. Beckman - IR 5.

In Abb. 7 sieht man, wie bei kleinen K-Werten mit abnehmen-der Temperatur in der Absorptionskante ein Ausläufer entsteht. Für drei etwa 10 mm dicke Proben aus verschiedenem Kristallmaterial ist dieser Ausläufer bei  $80^\circ\text{K}$  in Abb. 11 dargestellt.

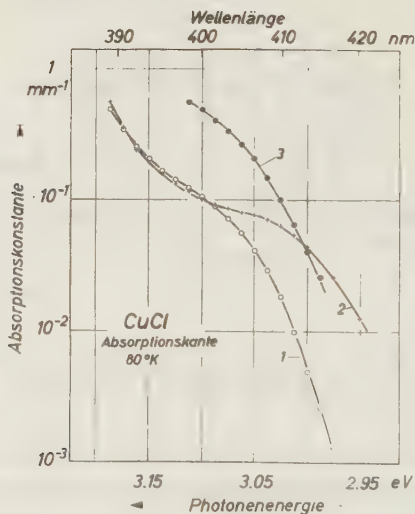


Abb. 11. Ausläufer der Absorptionskante in CuCl, Störstellenabsorption. 1 - 3 Kristalle verschiedener Herstellung (Dicke  $\approx 10$  mm), Kurve 3 blauverfärbter Kristall.

Daraus geht hervor, dass der Verlauf von der Präparation abhängt und durch Störstellen verursacht wird. Die drei Proben sind gegen einen festen Vergleichskristall gemessen. An dem

Material, dessen Ausläufer in Abb. 11 durch Kurve 1 beschrieben wird, sind die in Abb. 7 wiedergegebenen Messungen ausgeführt. Die Kurve 3 in Abb. 11 zeigt den Absorptionsausläufer einer blauverfärbten Probe.

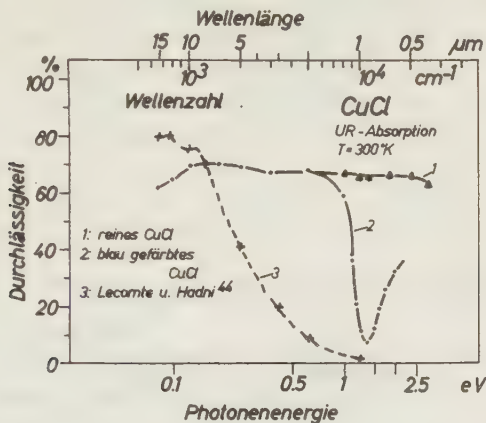


Abb. 12. UR-Durchlässigkeit von reinem und verfärbtem CuCl. Vergleich mit den Angaben von Lecomte und Hadni<sup>44</sup>, T=300°K, Dicke etwa 10 mm.

An denselben Proben sind die in Abb. 12 dargestellten UR-Messungen ausgeführt. Die Durchlässigkeit des reinen CuCl-Kristalles ist im Wellenlängenbereich von 0,5 - 10 μm konstant. In der blau verfärbten Probe nimmt die Durchlässigkeit bei  $\lambda=0,925 \mu\text{m}$  bis auf 7 % ab. Mit dem kurzwelligen Ausläufer dieser Absorptionsbande kann man die Blauverfärbung des Kristalles erklären. Zum Vergleich mit den hier vorgelegten Messungen ist in Abb. 12 die Messkurve (Kurve 3) von Lecomte und Hadni<sup>44</sup> eingezeichnet. Zu der Probe mit dem schwächsten Ausläufer in Abb. 11 gehört die Kurve 1 in Abb. 12. Den stärksten Ausläufer in der Absorptionskante zeigt der blauverfärbte Kristall, in dem die Absorptionsbande in Abb. 12 gemessen wird. Demnach scheint ein Zusammenhang zwischen der der Exzitonenbande überlagerten U.V.-Absorption und der Absorption im Ultraroten zu bestehen.

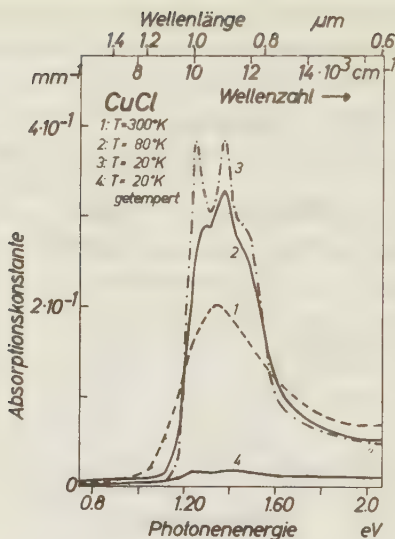


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der ultra-  
roten Absorptionsbande, Kurven 1 - 3.  
Kurve 4 Einfluss des Temperns.

Interessant ist die starke Temperaturabhängigkeit dieser Absorptionsbande. Abb. 13 enthält die Absorptionskonstante des blauverfärbten Kristalls bei verschiedenen Temperaturen. Bei  $300^\circ\text{K}$  liegt das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 0,925 \mu\text{m}$ . Mit abnehmender Temperatur bildet sich eine ausgeprägte Struktur aus. Bei  $20^\circ\text{K}$  sind drei Absorptionsmaxima zu erkennen, die bei den Photonenenergien 1,490 eV, 1,383 eV und 1,259 eV liegen. Die Energiedifferenzen betragen 107 meV bzw. 124 meV. Die Maxima besitzen verschiedene Temperaturabhängigkeiten. Die Fläche der Bande nimmt zu mit abnehmender Temperatur. Die Flächenzunahme beträgt bei Abkühlung von  $300^\circ\text{K}$  auf  $20^\circ\text{K}$  ungefähr 35%. Die Oszillatorenstärke wird also mit abnehmender Temperatur grösser.

Die Höhe der Absorptionsbande lässt sich durch Tempern vermindern. In Abb. 13 zeigt Kurve 4 die bei  $20^{\circ}\text{K}$  gemessene Absorption einer bei  $550^{\circ}\text{K}$  im Vakuum getemperten Probe aus blauverfärbtem Material. Die Temperzeit beträgt 3 Stunden, die Abkühlzeit 6 Stunden. Die Blaufärbung des Kristalls verschwindet, die Bande ist nur noch schwach angedeutet. Nach mehrtägigem Lagern im Exsikkator bildet sich die Bande etwa in der alten Höhe wieder aus. Temperversuche mit Kristallen verschiedener Dicke deuten an, dass durch geeignete Wahl von Temperatur und Temperzeit eine irreversible Entfärbung erreicht werden kann.

#### 4. Diskussion. Vergleich mit den Messungen anderer Autoren.

##### 4.1 Reflexionsmessungen

Brodin und Krochuk<sup>18</sup> machen nur qualitative Angaben über das Reflexionsvermögen von  $\text{CuCl}$ . Sie heben hervor, dass bei  $300^{\circ}\text{K}$  keine Spin-Bahnaufspaltung beobachtbar sei. Im Gegensatz hierzu zeigen die in Abb. 4 wiedergegebenen Messungen deutlich die Aufspaltung bei  $300^{\circ}\text{K}$ . Im Temperaturintervall von  $20^{\circ}\text{K}$  -  $230^{\circ}\text{K}$  ergibt sich aus diesen Reflexionsmessungen eine mittlere Spin-Bahnaufspaltung von 70 meV. Dieser Wert stimmt gut mit den Angaben von Cardona<sup>12</sup> und Reiss, Nikitine<sup>10, 40</sup> aus Absorptionsmessungen an Schichten überein. Im Vergleich zu der Dublett-Aufspaltung in den Alkalichloriden (Eby, Teegarden, Dutton<sup>17</sup>), bei denen die Aufspaltung angenähert gleich der Spin-Bahnaufspaltung des freien Chloratoms ist, beträgt der Dublett-Abstand in  $\text{CuCl}$  nur etwa  $2/3$  dieses Wertes. Cardona<sup>12</sup> erklärt diesen Unterschied mit einer Mischung der p-Elektronenzustände des Chlors und der d-Elektronenzustände des Kupfers (MO-Näherung). Er leitet seine Annahme aus der Intensitätsverteilung der Maxima des betrachteten Exzitonen-Dubletts ab.

In Reflexion (Abb. 4) und Absorption<sup>12</sup> findet man nämlich, dass der Betrag des ersten Exzitonenmaximums kleiner ist als der des zweiten. Nach den Ausführungen von Knox<sup>(30, S. 129)</sup> erwartet man, dass analog zum atomaren Absorptionsspektrum das niederenergetische Maximum die grössere Intensität besitzt. In diesem Sinne erfolgt in  $\text{CuCl}$  eine Intensitätsumkehr

des Dubletts. Die gleiche Umkehr findet man jedoch auch in den Alkalichloriden<sup>17</sup> mit NaCl-Struktur.

Wie in Abschn. 3.1 beschrieben worden ist, lässt das Reflexionsvermögen auf der langwelligen Seite der Exzitonenbande eine Stufe erkennen. Goto und Ueta<sup>33</sup> haben in ihren Messungen der Photoleitfähigkeit in CuCl gezeigt, dass im Wellenlängenbereich dieser Stufe ein ausgeprägtes Maximum der Photoleitfähigkeit vorhanden ist. Wir deuten diese Stufe daher als den Einsatz der Band-Band-Übergänge in CuCl. Dieser Einsatz liegt also in CuCl im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden bei niedrigeren Energien als die ersten Exzitonenmaxima. Ein ähnliches Verhalten ist in TlCl<sup>24, 25</sup> gefunden worden.

Das in Abb. 4 gezeigte Reflexionsspektrum reicht bis zu einer Photonenenergie von 3,54 eV. Der bei dieser Energie für 300°K gefundene Wert stimmt gut mit dem von Cardona<sup>12</sup> bei der gleichen Temperatur bei 4 eV angegebenen Wert überein.

## 4.2 Absorptionskante in CuCl

### 4.2.1 Verschiebung der Absorptionskante

Aus den Reflexionsmessungen folgt, dass bei hohen Temperaturen die Absorption in der Kante vorwiegend durch Band-Band-Übergänge verursacht wird. Zu tiefen Temperaturen hin verschieben sich die Exzitonenbanden zu niedrigeren Energien und tragen dadurch mehr und mehr zur Absorption an der Kante bei. Die Figuren 7 und 8 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante in CuCl mit dem charakteristischen Umschlag von der Blauverschiebung bei tiefen Temperaturen zur Rotverschiebung bei hohen Temperaturen. Die Blauverschiebung ist bedingt durch die Verschiebung der Exzitonenbanden, die Rotverschiebung durch die Temperaturabhängigkeit der Band-Band-Übergänge. Da die Steilheit der Kante mit wachsender Temperatur immer geringer wird, hängt die Temperatur, bei der die Blau- in die Rotverschiebung umkehrt, von dem jeweiligen Wert der Absorptionskonstante  $K$  ab. Dies wird besonders deutlich in der Parameterdarstellung der Abb. 8: der Umkehrpunkt liegt z. B. für  $K = 1 \text{ mm}^{-1}$  bei ca.

100°K, der Umkehrpunkt für  $K = 10^2 \text{ mm}^{-1}$  bei ca. 180°K. Brodin und Krochuk<sup>18</sup> hatten für den Umkehrpunkt der Kantenverschiebung eine einheitliche Temperatur von ca. 80°K angegeben.

#### 4.2.2. Form der Absorptionskante

Der in Abschn. 3.2 gefundene Verlauf der Absorptionskante

$$K \sim e^{-S(T) (h\nu_0 - h\nu)}$$

ermöglicht einen Vergleich mit der Urbachregel<sup>28, 50</sup>. Die Urbachregel beschreibt die Abhängigkeit der Absorptionskonstante  $K$  von Frequenz und Temperatur in der Form

$$K = K_0 e^{-\sigma(T) (h\nu_0 - h\nu)/kT}.$$

Der von der Urbachregel angegebene Verlauf der Absorption ist für mehrere Absorptionsbanden<sup>16, 24 - 30, 56</sup> (s. auch Knox<sup>30</sup> S. 152) experimentell bestätigt, insbesondere gilt das für die Exzitonenbanden in den Alkalihalogeniden.  $K_0$  bzw.  $h\nu_0$  sind eine charakteristische Absorptionskonstante bzw. Photonenenergie für den betreffenden optischen Übergang. Der Parameter  $\sigma(T)$  ist ein Mass für die Elektron-Gitter-Wechselwirkung bei diesem Absorptionsprozess. Für hohe Temperaturen nimmt  $\sigma$  einen konstanten Wert  $\sigma_0$  an. Bei tiefen Temperaturen ist der Verlauf von  $\sigma(T)$ <sup>50, 56</sup> durch die Funktion

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot F(T) = \sigma_0 (2kT/\hbar\omega) \cdot \tanh(\hbar\omega/2kT)$$

gegeben. Für  $T \rightarrow 0$  geht  $\sigma \rightarrow 0$ .  $\sigma(T)$  berücksichtigt, dass auch bei verschwindender Temperatur auf Grund der Nullpunktsenergie des Gitters eine Elektron-Gitter-Wechselwirkung verbleibt.

$\omega$  ist die Schwerpunktfrequenz der mit dem Elektronenübergang in Wechselwirkung stehenden Gitterschwingungen.

Abb. 7 zeigt, dass die Absorptionskonstante über den gesamten Messbereich von ca. drei Zehnerpotenzen und im Temperaturbereich von 20 - 400°K exponentiell von der Frequenz abhängt (die bei tiefen Temperaturen und kleinen  $K$ -Werten auftreten-

den Abweichungen werden im Abschn. 4.3 behandelt). Bezüglich der Frequenzabhängigkeit findet man also gute Übereinstimmung mit der Urbachregel.

Extrapoliert man die Geraden in Abb. 7 zu noch höheren K-Werten, so zeigt sich, dass sich die Geraden für Temperaturen oberhalb  $230^\circ\text{K}$  angenähert in einem Punkt schneiden. Daraus ergeben sich für die charakteristischen Konstanten  $K_0$  und  $h\nu_0$  der Urbachregel die Werte  $K_0 \approx 2 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$  und  $h\nu_0 \approx 3,25 \text{ eV}$ . Die für tiefere Temperaturen gültigen Geraden führen dagegen bei der Extrapolation zu höheren K-Werten nicht zu dem gleichen Schnittpunkt. Dies deutet wiederum darauf hin, dass sich in der Absorptionskante zwei Prozesse überlagern, von denen bei tiefen Temperaturen der Exzitonenübergang, bei hohen Temperaturen der Band-Band-Übergang überwiegt.

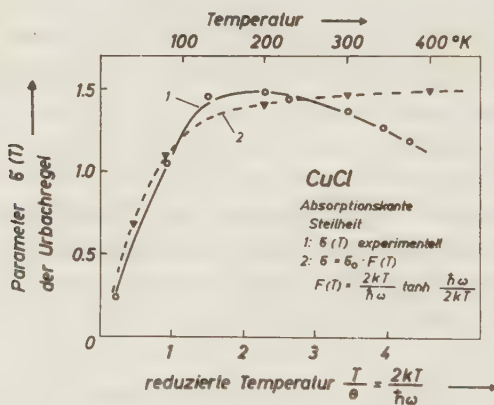


Abb. 14. Parameter  $\sigma(T)$  der Urbachregel für CuCl.

Vergleich des experimentellen und theoretischen Verlaufs von  $\sigma(T)$ , Anpassung mit  $\sigma_0 = 1,5$  und  $h\omega = 15 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ .

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Absorption ist die Urbachregel nur angenähert erfüllt. In Abb. 14 ist der Parameter  $\sigma(T)$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die ausgedogene Kurve gibt den experimentellen Verlauf wieder. Man erkennt, dass  $\sigma(T)$  auch bei hohen Temperaturen nicht konstant

wird, wie es die Urbachregel fordert. Versucht man trotzdem den Verlauf von  $\epsilon(T)$  mit der oben angegebenen Funktion

$\epsilon_0 \cdot F(T)$  zu approximieren (gestrichelte Kurve in Abb. 14), so gelangt man zu einer Schwerpunktfrequenz  $\omega$  von ca.  $2 \cdot 10^{13} \text{sec}^{-1}$ . Für die Konstante  $\epsilon_0$  ist dabei der Wert  $\epsilon_0 = 1,5$  gewählt worden. Die Abweichung der Temperaturabhängigkeit gegenüber der Urbachregel hängt ohne Frage damit zusammen, dass sich an der Absorptionskante in CuCl die Exzitonenübergänge mit den Band-Band-Übergängen überlagern.

Die in den Reflexionsmessungen gefundene Stufe wird in den hier vorgelegten Absorptionsmessungen (Abb. 7) nicht sichtbar. Offenbar liegt diese Stufe bei K-Werten oberhalb des hier untersuchten Wertebereichs. Der relativ geringe Unterschied des Reflexionsvermögens im Maximum der Exzitonenbanden und an der Stufe bei  $300^\circ\text{K}$  lässt ebenfalls darauf schliessen, dass die Absorptionsstufe erst bei verhältnismässig hohen K-Werten eintritt. Aus der Abb. 7 geht hervor, dass die Absorptionskante bei  $20^\circ\text{K}$  eine grössere Steigung besitzt als bei  $300^\circ\text{K}$ . Das steht im Widerspruch zu der Angabe von Brodin und Krochuk<sup>18</sup>, dass sich die Steigung der Kante bei diesen beiden Temperaturen nicht unterscheidet.

#### 4.2.3 Pekareffekt (Räumliche Dispersion).

Brodin und Krochuk<sup>19</sup> haben bei  $20^\circ\text{K}$  und konstanter Photonenenergie ( $3,187 \text{ eV}$ ) für sehr kleine Probendicken eine oszillierende Abhängigkeit der Lichtschwächung  $\ln I_0/I$  von der Dicke angegeben. Die beiden Verfasser vermuten, damit eine Bestätigung der Pekarschen Theorie der räumlichen Dispersion<sup>51, 54</sup> gefunden zu haben (s. auch Knox<sup>30</sup>, S. 163 ff.). Die beiden nach dieser Theorie entstehenden, elektromagnetischen Wellen mit verschiedenen Brechungsindizes und Absorptionskonstanten können nur miteinander interferieren, wenn sie die Kohärenzbedingung erfüllen und vergleichbare Amplituden besitzen. Als Voraussetzung für die Interferenz folgt daraus, dass die Kristalldicke kleiner, höchstens gleich der freien Weglänge der Exzitonen sein muss (Hopfield und Thomas<sup>52</sup>). Die freie Weglänge eines Exzitons lässt sich aus seiner Stosszeit und

seiner "thermischen" Geschwindigkeit ( $\sqrt{3kT/M^*}$ )<sup>1/2</sup> abschätzen. Diese Geschwindigkeit beträgt bei 20°K etwa 10<sup>6</sup> cm/sec. Die Stosszeit der Exzitonen kann man aus der Halbwertsbreite (Cardona<sup>12</sup>, 10 meV bei 4°K) zu 10<sup>-11</sup> bis 10<sup>-13</sup> sec abschätzen. Daraus ergibt sich eine freie Weglänge des Exzitons von 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-1</sup> µm. Damit Interferenz eintreten kann, muss die Kristalldicke  $d \leq 10^{-3} - 10^{-1}$  µm sein. Die von Brodin und Krochuk benutzten Probendicken liegen zwischen 7 und 40 µm; d. h. sie sind um den Faktor 10 - 100 grösser als die geschätzten Werte. Der Pekareffekt sollte demnach noch nicht auftreten. Nach Pekar<sup>51</sup> soll bei variabler, sehr kleiner Kristalldicke  $\ln I_0/I$  derart um eine Gerade mit endlicher Steigung oszillieren, dass für grosse Probendicken  $\ln I_0/I$  wieder dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. In der hier vorgelegten Arbeit erweist sich das Lambert-Beersche Gesetz im gesamten Messbereich als gültig. Allerdings zeigen die gemessenen Absorptionswerte schon bei Probendicken von 2 mm eine "Dickenabhängigkeit" bei tiefen Temperaturen in dem Sinne, dass man für die kleinere Dicke die grössere Absorptionskonstante erhält. Dieser Unterschied folgt jedoch aus der endlichen Bandbreite des Messlichtes. Aus diesen Betrachtungen ergeben sich Zweifel an der von Brodin und Krochuk angegebenen Deutung. Die von den beiden Verfassern für ihre Messungen gewählte Photonenenergie liegt nach unseren Ergebnissen fast bei der Energie des Reflexionsmaximums; der Unterschied der beiden Energien beträgt nur 5 meV.

Zwischen den K-Werten von Abb. 7 und den Werten von Brodin und Krochuk sind bei 3,187 eV zwei quantitative Vergleiche möglich. Für 300°K liegt der K-Wert der beiden Verfasser um 25% niedriger als der entsprechende Wert in Abb. 7. Für 20°K lässt sich aus der Steigung der Geraden um die  $\ln I_0/I$  oszilliert, ein "mittlerer" K-Wert zu  $9 \cdot 10^1 \text{ mm}^{-1}$  bestimmen. Dieser Wert ist um den Faktor 4 grösser als der entsprechende Wert in Abb. 7.

#### 4.3 Deutung der Störstellenabsorption im nahen UR.

Die in Abschn. 3.3 beschriebene Absorptionsbande im Ultraroten liegt in einem Spektralbereich, in dem Absorptionsbanden verschiedener  $\text{Cu}^{++}$ -Komplexe auftreten<sup>42, 43, 46, 48</sup>. Zur Deutung dieser Absorptionsbande nehmen wir an, dass sie einem  $\text{Cu}^{++}$ -Ion auf Gitterplatz zuzuordnen ist. Das  $\text{Cu}^{++}$ -Ion befindet sich dann in einer tetraëdrischen Umgebung von 4 benachbarten  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Solche  $\text{CuCl}_4^-$ -Komplexe sind von Duham<sup>42</sup>, French, Lowry<sup>43</sup> und Helmholtz, Kruh<sup>46</sup> untersucht worden. Die Maxima der Absorptionsbanden liegen in der Gegend von  $1\mu\text{m}$ . Die röntgenographischen Untersuchungen von Helmholtz und Kruh<sup>46</sup> zeigen, dass die  $T_d$ -Symmetrie gestört ist. Das ursprüngliche Tetraëder der umgebenden  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist längs einer zweizähligen Achse gestaucht, wodurch  $D_{2d}$ -Symmetrie entsteht. Diese Stauchung deutet Felsenfeld<sup>55</sup> durch Coulombkräfte. Es tritt kein Jahn-Teller-Effekt auf, da die Entartung des Grundzustandes des  $\text{Cu}^{++}$ -Ions durch Spin-Bahnkopplung teilweise aufgehoben wird und der neue Grundzustand nur noch Kramers-Entartung zeigt (Liehr<sup>47</sup>).

In der  $D_{2d}$ -Symmetrie des Kristallfeldes spaltet der fünf-fach entartete d-Zustand des freien  $\text{Cu}^{++}$ -Ions in die Terme  $B_2$  ( $d_{xy}$ ),  $B_1$  ( $d_{x^2-y^2}$ ),  $E$  ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) und  $A_1$  ( $d_{z^2}$ ) auf<sup>+</sup>. Diese

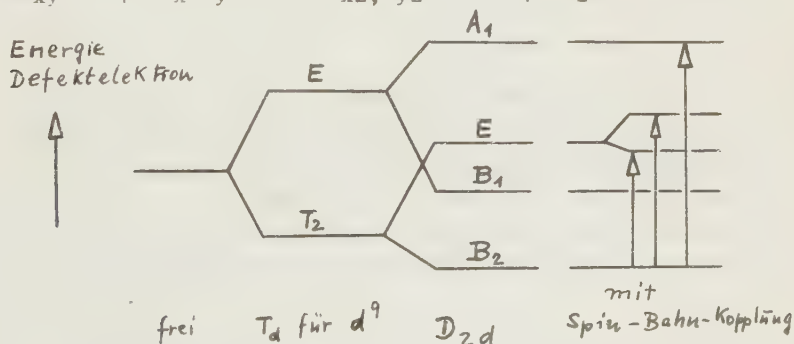


Abb. 15. Termschema des gestörten tetraëdrischen  $\text{CuCl}_4^-$ -Komplexes; die teilweise erlaubten elektrischen Dipolübergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.

+ Termbezeichnungen nach den irreduziblen Darstellungen der  $D_{2d}$ -Gruppe gemäss Mulliken.

energetische Reihenfolge (Grundzustand  $B_2$  für das Defektelektron) ist der Arbeit von Felsenfeld<sup>53</sup> entnommen. Zusätzlich wird der zweifach entartete E-Term in  $D_{2d}$ -Symmetrie durch Spin-Bahnpkopplung aufgespalten. Vom Grundzustand  $B_2$  sind auf Grund der Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge folgende Übergänge teilweise erlaubt: 1. der Übergang nach  $A_1$ ; 2. zwei Übergänge in den aufgespaltenen E-Zustand.

Die Anzahl der teilweise erlaubten Übergänge stimmt mit den drei experimentell gefundenen Absorptionsmaxima überein. Entsprechend dem Termschema der Abb. 15 werden die beiden langwelligen Maxima in Abb. 13 den beiden Übergängen in den aufgespaltenen E-Zustand zugeordnet. Für die Energiedifferenz dieser Maxima findet man 124 meV. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Spin-Bahnaufspaltung des freien  $Cu^{++}$ -Ions, die 100 meV beträgt.

Die Struktur der ultraroten Störstellenabsorption lässt sich danach zwanglos den Übergängen am gestauchten tetraedrischen  $CuCl_4^-$ -Komplex zuordnen.

## 5. Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von CuCl-Kristallen (Zinkblende-Struktur) beschrieben. Das handelsübliche CuCl p. a. wird zunächst gewaschen, getrocknet und destilliert und anschliessend unter Vermeidung jeglichen Luftzutritts in die Zieh-Ampullen hineindestilliert. Die Kristalle werden nach dem Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezogen.

Im Bereich der niederenergetischen Exzitonenbanden wird das Reflexionsvermögen an mechanisch polierten CuCl-Kristallen im Temperaturbereich von 20 bis 300°K gemessen. Die Temperaturverschiebung dieser Banden erfolgt mit wachsender Temperatur zu höheren Energien. Die mittlere Spin-Bahn-Aufspaltung des Exzitonen-Dubletts beträgt 70 meV, die Intensitätsverteilung ist ähnlich wie die in den Alkalichloriden mit NaCl-Struktur.

Zur Bestimmung der Kante der Eigenabsorption in CuCl wird die Absorption in CuCl-Schichten und -Kristallen im Dickenbereich von  $10^{-2}$  bis 10 mm und im Temperaturbereich von 20 bis 400°K gemessen. Die Frequenzabhängigkeit der Absorptionskonstanten K ergibt über einen Bereich von mehreren Zehnerpotenzen bei allen Messtemperaturen einen exponentiellen Verlauf.

Zur Deutung des Verlaufs der Absorptionskante in CuCl werden Band-Band-Übergänge und Exzitonenübergänge herangezogen. Beide Prozesse lassen sich auf Grund ihrer gegenläufigen Temperaturverschiebung teilweise voneinander trennen. Für beide Absorptionsvorgänge ergibt sich eine exponentielle Frequenzabhängigkeit der Absorptionskonstante, die sich gut mit der Urbachregel beschreiben lässt.

Bei der angegebenen Herstellungsmethode besitzen einige Kristalle eine schwache Blaufärbung. Diese rührt von einer Absorption bei ca. 1  $\mu$ m Wellenlänge her, die sich bei tiefen Temperaturen in drei Banden auflösen lässt. Gleichzeitig erscheint eine breite, der Eigenabsorption vorgelagerte Absorp-

tion im Ultravioletten. Die Herstellungsbedingungen und der Vergleich mit Absorptionsmessungen an anderen Kupfer-Komplexen legen die Vermutung nahe, dass es sich hier um  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen in einer leicht gestauchten tetraëdrischen Umgebung von vier  $\text{Cl}^-$ -Ionen handelt. Die Struktur der U.V.-Absorption steht mit dieser Deutung nicht im Widerspruch.

Diese Arbeit wurde 1963/64 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt/Main ausgeführt. Herr Professor Dr. W. Martienssen hat diese Untersuchungen angeregt. Für seine Anleitung und stetige Förderung möchte ich ihm herzlich danken. Herrn Professor Dr. H. A. Mäser danke ich für Diskussionen und Ratschläge. Fräulein cand. math. H. Rudek danke ich für die Hilfe bei der Herstellung des Kristallmaterials. Ausserdem möchte ich Herrn Dipl.Phys. E. Krätzig für die Diskussionsbeiträge zur Deutung der Störstellenabsorption im Ultraroten danken.

## 6. Literaturverzeichnis

1. Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl., Kupfer Teil B, Lieferung 1, S. 209 ff
2. H. Fesefeldt, Z. Gyulai; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 226 (1929)
3. E. G. Schneider, H.M. O'Bryan; Phys. Rev. 51, 292 (1937)
4. P. N. Kokhanenko; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 15, 685 (1951)
5. P. N. Kokhanenko, V. D. Gol'tsev; Dokl. Akad. Nauk SSSR 85, 543 (1952)
6. P. N. Kokhanenko; Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 26, 120 (1954)
7. K. V. Shalimova, N. S. Mendakov; ibid. 26, 248 (1954)
8. S. Nikitine; R. Reiss; Compt. Rend. 242, 1003 (1956)
9. S. Nikitine; J. Phys. Radium 19, 21 (1958)  
R. Reiss; Cah. de Phy. 13, 129 (1959)  
S. Nikitine; J. Phys. Chem. Solids 8, 190 (1959)  
S. Nikitine, R. Reiss, ibid. 16, 237 (1960)  
S. Nikitine, R. Reiss, J. Ringeisen, A. Peters  
J. Biellmann, M. J. Burckel, J. B. Grun, M. Sieskind;  
Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics, 438, Prague 1960
10. R. Reiss, S. Nikitine; Compt. Rend. 250, 2862 (1960)
11. R. Reiss, Rev. Univ. Mines XV, 514 (1959)  
R. Reiss, Doktorarbeit Universität Strassburg (1959)  
s. Cah. Phys. 13, 129 (1959)
12. M. Cardona; Phys. Rev. 129, 69 (1963)
13. R. Coelho; Techn. Rep. 143, Massachusetts (USA) Oktober 1959  
R. Coelho, Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics 686, Prague (1960)
14. E. F. Gross, B. S. Razbirin, P. I. Shekmamet'ev, Opt. i. Spektr. 8, 232 (1960); Übersg.: Opt. Spectry 8, 119 (1960)
15. F. Herman, D. S. McClure; Bull. Am. Phys. Soc. 5, 48 (1960)
16. W. Martienssen; J. Phys. Chem. Solids, 2, 257 (1957)
17. J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton; Phys. Rev. 116, 1099 (1959)
18. M. S. Brodin, A. S. Krochuk; Opt. i. Spektr. 14, 88 (1963)  
Übersg.: Opt. Spectry 14, 45 (1963)
19. M. S. Brodin, A. S. Krochuk, Fizika Tverdego Tela 5, 3609 (1963); Übersg.: Soviet Physics-Solid State 5, 2647 (1964)
20. F. Sterzer, D. Blattner, S. Minitier; J. Opt. Soc. Am. 54, 62 (1964)  
F. Sterzer, D. Blattner, H. C. Johnsson, S. Minitier;  
Digest of Technical Papers, 1963 International Solid State Circuit Conference

21. M. Di Domenico jr.; L. K. Anderson, Bell Syst. Techn. J. 42; 2621 (1963)
22. J. Teltow; Z. phys. Chem. (Leipzig) 211, 241 (1959)
23. R. A. J. Shelton, J. Inorg. and Nuclear Chem. 17, 191 (1961)
24. W. Martienssen, J. Phys. Chem. Solids 8, 294 (1959)
25. H. Zinngrebe, Z. Phys. 154, 495 (1959)
26. S. Tutihasi, J. Phys. Chem. Solids 12, 344 (1960)
27. V. Pleil, Diplomarbeit, Erlangen (1953)
28. F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953)
29. U. Haupt, Z. f. Physik 157, 232 (1959)
30. R. S. Knox, Theory of Excitons, Solid State Physics, Suppl. 5, 1963
31. R. Hilsch, R. W. Pohl, Z. f. Physik 48, 384 (1928)
32. E. F. Gross, R. J. Shekhmamet'ev, Fizika Tverdego Tela 5, 502 (1963) Übersg.: Soviet Physics-Solid State 5, 366 (1963)
33. T. Goto, M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 19, 774 (1964)
34. J. T. Randall, Nature 142, 113 (1938)
35. T. Timusk, J. Phys. Chem. Solids 26, 849 (1965)
36. F. Moser, F. Urbach, Phys. Rev. 102, 1519 (1956)
37. A. Kahan, On Determination of the Optical Absorption Coefficient II, Res. Rep. AFCRL-63-325 (II) (1963)
38. A. Kahan, H.G. Lipson, Res. Rep. AFCRL-63-325 (I)
39. American Institute of Physics Handbook (1957) 6 - 108
40. S. Nikitine, Progress in Semiconductors (A. Gibson et al. eds) 6, p. 269 (1962)
41. P. L. Hartmann, J. R. Nelson, J. G. Siegfried, Phys. Rev. 105, 123 (1957)
42. B. Duhm, Z. f. Phys. 107, 589 (1937)
43. H. S. French, T. H. Lowry, Proc. Roy. Soc. London (A) 106, 489, (1924)
44. J. Lecomte, A. Hadni, AF 61(052) - 518 (1964)
45. R. S. Knox, N. Inchauspé, Phys. Rev. 116, 1093 (1959)
46. L. Helmholtz, R. F. Kruh, J. Am. Chem. Soc. 74, 1176 (1952)
47. A. D. Liehr, J. Phys. Chem. 64, 43 (1960)
48. O.G. Holmes, D. S. Mc Clure, J. Phys. Chem. 26, 1686 (1957)
49. A. L. Edwards, H. G. Drickamer, Phys. Rev. 122, 1149 (1961)
50. Y. Toyozawa, Tech. Rep. ISSP, A 119, May 1964  
D. E. McCumber, Phys. Rev. 135, A 1676 (1964)  
H. Mahr, Phys. Rev. 132, 1880 (1963)  
D.M. Eagles, ibid. 130, 1381 (1963)  
D. Redfield, ibid. 130, 914 und 916 (1963)

51. S. I. Pekar; Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 33, 1022 (1957)  
Übers.: Soviet Phys. - JETP 6, 785 (1958)  
S. I. Pekar; J. Phys. Chem. Solids, 5, 11 (1958)  
S. I. Pekar; Fiz. Tverd. Tela 4, 1301 (1962), Übers.:  
Soviet Phys. - Solid State 4, 953 (1962)  
M. S. Brodin, S. J. Pekar; Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 38,  
74 (1960), Übers.: Soviet Phys. - JETP 11, 55 (1960)
52. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Rev. 132, 563 (1963)
53. W. F. Krolikowski, W. E. Spicer, Bull. Am. Phys. Soc. 2,  
735 (1964)
54. J. J. Hopfield, Ph. D. Thesis, Cornell University, 1958
55. G. Felsenfeld, Proc. Roy. Soc. London A 236, 506 (1959)
56. H. Mahr, Phys. Rev. 125, 1510 (1962)
57. S. Nikitine, J. Ringeissen, J. Physique 26, 171 (1965)

## L e b e n s l a u f .

Am 12. März 1930 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Carl Anton Fritz und seiner Ehefrau Frieda, geb. Schmitt, in Walldorf/Hessen geboren. Dort besuchte ich bis 1940 die Volksschule. 1946 habe ich die Bismarck-Mittelschule in Frankfurt/Main mit dem Zeugnis der mittleren Reife verlassen und bin in die Obersekunda des Wöhler-Real-Gymnasiums in Frankfurt/Main eingetreten. Im Herbst 1949 legte ich an dieser Schule mein Abitur ab. Bis zum Beginn meines Studiums war ich als Praktikant in der Industrie beschäftigt. Von 1950 - 1958 studierte ich Physik an der Universität Frankfurt/Main. Hier fertigte ich unter Herrn Professor Dr. H. Dänzer am Institut für angewandte Physik meine Diplomarbeit über die "Anomale Streuung von  $\alpha$  - Teilchen" an. Im Herbst 1958 legte ich die Diplomhauptprüfung ab. Von April 1960 bis April 1965 arbeitete ich im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt/Main. In den Jahren 1963/64 ist diese Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Martienssen entstanden. Seit Frühjahr 1965 bin ich bei der A E G, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Frankfurt/Main, tätig.







